

PROCESS FOR PURIFICATION OF METALS

Patent number: FR1594154
Publication date: 1970-06-01
Inventor:
Applicant:
Classification:
- international:
- european:
Application number: C22B21/06; C30B33/00
FRD1594154 19681206
Priority number(s): FR19680176897 19681206

Also published as:

US3671229 (A1)
 NL6918328 (A)
 LU59952 (A)
 GB1292297 (A)
 ES374265 (A)

[more >>](#)

Abstract not available for FR1594154

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE



⑪ 1.594.154

BREVET D'INVENTION

- ②1) Nº du procès verbal de dépôt 176.897 - Paris.
②2) Date de dépôt 6 décembre 1968, à 10 h 25 mn.
Date de l'arrêté de délivrance 1^{er} juin 1970.
④6) Date de publication de l'abrégué descriptif au
Bulletin Officiel de la Propriété Industrielle. 10 juillet 1970 (nº 28).
⑤1) Classification internationale C 22 b.

⑤4) Procédé de purification de l'aluminium.

⑦2) Invention :

⑦1) Déposant : COMPAGNIE PÉCHINEY. Société Anonyme, résidant en France (Paris).

Mandataire : Patrick Sevadjian.

⑩30) Priorité conventionnelle :

⑩32) ⑩33) ⑩31) *Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'article 11,
§ 7, de la loi du 5 juillet 1844, modifiée par la loi du 7 avril 1902.*

La présente invention, qui résulte des travaux de Messieurs Martin Emile FERBER et Michel Georges WINTENBERGER, est relative à un procédé de purification des métaux, en particulier de l'aluminium, par cristallisation fractionnée.

5 Lors de la solidification d'un alliage, un élément susceptible de former un eutectique avec le métal de base et présent dans l'alliage en quantité inférieure à la teneur eutectique, se concentre dans la phase liquide. Ceci est encore vrai si l'élément est une impureté, même présente à l'état de traces. Cette propriété est utilisée dans le procédé appelé "fusion de zone" et dans d'autres procédés connus pour la purification des métaux.

Un de ces procédés consiste à refroidir progressivement un volume de métal liquide contenu dans un récipient calorifugé en favorisant le départ des calories par la surface libre du bain ; des cristaux se forment à cette surface libre, tombent par gravité et sont tassés au fond du récipient. On arrête l'opération avant la solidification complète et ce qui reste de liquide impur est évacué. On élimine ensuite le liquide interstitiel impur retenu par les cristaux en refondant progressivement ces cristaux et en soutirant simultanément une fraction du liquide formé. On n'obtient qu'une faible proportion de métal purifié et le rendement de l'opération est peu élevé.

25 Un autre procédé consiste à renouveler le liquide pendant la coulée continue ou semi-continue d'une billette. Le rendement de ce procédé est meilleur que le rendement du procédé précédent, mais le taux de purification est faible, car la vitesse de solidification est élevée et, de plus, malgré le dispositif de brassage qui est généralement prévu, il est inévitable que les cristaux qui se forment en haut de la billette emprisonnent du liquide non purifié.

30 Le procédé selon l'invention permet d'éviter les inconvénients des procédés connus : il ne comporte en effet ni séparation des cristaux de la liqueur mère ni refusion partielle de ceux-ci ; le rendement et le taux de purification sont très élevés. Par ailleurs, les cristaux sont formés au sein du liquide ce qui limite l'oxydation du métal.

35 Lorsqu'un cristal prend naissance dans un métal liquide contenant une impureté hypoeutectique, celle-ci se concentre dans le liquide. Par conséquent, au voisinage immédiat du cristal, le liquide est moins pur que le métal liquide initial. Pour obtenir une purification efficace, il faut éviter que ce cristal ne grossisse aux dépens de ce liquide moins pur et il faut, de plus, éviter que les cristaux ne retiennent entre eux de la liqueur mère impure.

40 L'objet de la présente invention est de fournir un procédé simple et efficace qui réalise ces deux conditions. Le procédé consiste à provoquer une solidification progressive au sein du volume d'un métal liquide en y plongeant un corps refroidi intérieurement, le métal

étant maintenu au voisinage de son point de fusion dans un récipient calorifugé et chauffé extérieurement ; des petits cristaux se formant à proximité du refroidisseur, à détacher ceux qui s'y agglomèrent ; l'ensemble des cristaux formés tombant par gravité, à rassembler ces 5 cristaux au fond du récipient loin de leur zone de formation ; à provoquer le frittage des petits cristaux en gros cristaux ce qui a pour effet de chasser le liquide interstitiel impur ; finalement, à séparer la fraction purifiée constituée par des gros cristaux de la fraction enrichie en impuretés.

10 La figure 1 représente en coupe une forme de réalisation possible de l'appareillage de purification, telle qu'elle a été réalisée au laboratoire, et permet de mieux comprendre le mode opératoire. Dans un four vertical (1) est placé un creuset en acier inoxydable (2) recouvert d'un calorifuge (3) et contenant un creuset en graphite (4). Le 15 creuset est rempli presque complètement par la totalité de la masse liquide à purifier. Le chauffage du four est réglé de telle manière que l'ensemble creusets plus métal liquide soit initialement porté à une température T , supérieure à celle du point de fusion du métal à purifier. L'ensemble (5, 6, 7, 8) appelé plongeur, est alors introduit dans 20 le métal liquide. La pièce (5) est un tube borgne en graphite, dans lequel se trouve une conduite de gaz comprimé (6) ; cet ensemble (5 et 6) constitue l'organe refroidisseur. Le tube du refroidisseur (5) est entouré d'un anneau de graphite (7) muni de tiges en graphite (8) qui sortent du bain de métal et permettent de faire coulisser l'anneau (7) 25 le long du tube (5). Au commencement de l'opération de purification proprement dite, un gaz comprimé froid est injecté dans le tube (5), ce qui permet d'abaisser la température du métal depuis la température T jusqu'à la température de solidification ; le gaz qui s'est réchauffé à son contact est évacué par l'espace annulaire (9). Au bout d'un 30 certain temps, des cristaux se forment sur les parois et le fond du tube (5).

En choisissant convenablement la puissance de chauffage du four, les dimensions extérieures du tube (5) et le débit du fluide froid dans la conduite (6), il est possible de contrôler le débit d'évacuation des 35 calories et, par conséquent, de choisir la vitesse de solidification du métal, ce qui détermine la durée totale de l'opération. Une vitesse de solidification lente favorise la pureté des cristaux ; la combinaison four plus plongeur permet donc d'agir sur celle-ci et de la régler avec une très grande commodité.

40 En abaissant de la position I à la position II (en pointillé sur la figure 1), l'anneau de graphite (7), les cristaux qui se sont formés sur les parois froides du tube (5) sont détachés par un effet de raclage. Les cristaux plus denses que le liquide qui leur a donné naissance tombent au fond du creuset. L'anneau (7) sert également à tasser périodiquement, par un mouvement de va et vient, les cristaux au fond du 45

creuset. La partie centrale de la masse des cristaux est tassée de temps à autre à l'aide du fond du tube (5).

L'ensemble des opérations précédentes est renouvelé autant de fois qu'il est jugé nécessaire. On remonte progressivement le tube (5) au fur et à mesure que la solidification progresse ; le niveau atteint par les cristaux peut être évalué par la course de l'anneau lors de l'opération de tassement. Pour interrompre la purification, il suffit de retirer le plongeur du creuset et d'interrompre le chauffage par le four, de façon à solidifier le liquide résiduel ; en pratique, il est possible d'obtenir des purifications très poussées sur des fractions atteignant 80-90% de la masse du métal. Plus la solidification lente est poursuivie, plus le liquide résiduel est impur. En pratique, la purification devient moins efficace lorsque la fraction solidifiée lentement dépasse 80 % de la masse initiale du métal.

15 En cours de solidification, le liquide se charge de plus en plus en impuretés et par suite la pureté des cristaux solidifiés diminue progressivement.

Il en résulte que la pureté moyenne de la fraction solide diminue lentement, tandis que celle de la fraction liquide diminue plus rapidement.

Le procédé selon l'invention présente l'avantage de pouvoir être facilement interrompu pour un volume prédéterminé de la fraction purifiée. La vitesse de solidification pouvant elle-même être réglée, il est par conséquent possible de prédéterminer dans une certaine mesure, non seulement la pureté de la fraction purifiée, mais aussi celle de la fraction impure. L'opération peut donc être conduite de telle façon que la fraction impure ne constitue pas un déchet mais reste dans les normes de certaines utilisations.

La figure 2 représente l'aspect caractéristique de la coupe longitudinale d'un lingot d'aluminium obtenu par le procédé décrit précédemment. La dimension des grains a été mise en évidence par une attaque métallographique classique : il s'agit dans ce cas particulier d'un lingot de 7 kilos ; le métal titrait au départ 99,94 % et l'opération de solidification, qui a duré 2 heures, a été interrompue lorsque la hauteur du lit de cristaux a atteint 80 % de la hauteur totale du métal dans le creuset. Il apparaît sur cette figure une surface de séparation au voisinage de la droite XY, au-dessus de laquelle le grain est fin et au-dessous de laquelle le grain est plus gros. Cette ligne XY correspond très sensiblement au niveau atteint par les cristaux en fin d'opération, juste avant le retrait du plongeur et l'arrêt du chauffage. Les gros cristaux situés au-dessous de XY ont des diamètres qui peuvent dépasser 1 cm. Toutefois, au moment où ils se déposent sur la masse du solide déjà déposé, les cristaux ont des diamètres nettement inférieurs, de l'ordre de 1 mm. On peut s'en rendre compte par des prélèvements de cristaux qui se détachent du refroidisseur en cours d'opération. De

plus, on observe à l'intérieur des gros grains représentés sur la figure 2 en dessous de XY des cellules dont les dimensions, de l'ordre de 1 mm, font penser que ces cellules sont la trace des petits cristaux qui se sont déposés.

5 Par ailleurs, si la vitesse de solidification est trop élevée ou si le brassage est trop violent, etc., on n'observe pas la présence de gros cristaux. Les cristaux ont alors des diamètres de l'ordre de 1 mm, voisins de ceux qu'ils avaient au moment de leur dépôt. Dans ces conditions, les taux de purification sont beaucoup plus faibles (d'un facteur 3 environ) que ceux qui sont obtenus lorsqu'il y a formation de gros cristaux. Les faibles taux de purification alors observés proviennent très vraisemblablement du fait qu'une partie de la liqueur mère impure est retenue entre les petits cristaux. On est donc conduit à admettre que les gros cristaux situés en dessous de XY résultent d'un frittage et 15 d'une recristallisation des petits grains de solidification. Pendant la progression de ces phénomènes, la liqueur mère est refoulée progressivement vers le haut du creuset ; de là résulte la purification importante constatée. Le procédé selon l'invention est indépendant du bienfondé de cette hypothèse.

20 Sur la figure 2, les points repérés de 1 à 10 correspondent à la localisation d'analyses spectrographiques dont les résultats sont donnés dans le tableau I. Ces analyses montrent qu'en fin d'opération la fraction de métal qui présente une cristallisation grossière, soit près de 80 % de la masse initiale, a été fortement purifiée puisque la teneur 25 moyenne en Fe + Si a été divisée par un facteur 10.

Une simple macrographie effectuée après démolage du lingot permet de discerner la zone purifiée de la zone impure ; une simple opération de sciage ou tout autre moyen mécanique permet ensuite de les séparer.

Il est également possible de ne pas attendre, en fin d'opération, 30 que le liquide impur se soit solidifié, et de le séparer de la fraction purifiée en le siphonnant ou en basculant le creuset.

TABLEAU I

35	Repère	Résultats d'analyse en ppm			
		Fe	Si	Zn	Ga
Métal de départ Analyse sur pion de coulée		270	320	50	55
<hr/>					
40 Analyses ponctuelles :					
Partie enrichie en impuretés					
n° 1	1 600	2 400	130	200	
n° 2	1 600	1 200	140	200	
45					

suite du TABLEAU I

Repère	Résultats d'analyse en ppm			
	Fe	Si	Zn	Ga
5				
Interface				
n° 3	550	800	80	120
n° 4	50	90	60	50
Partie purifiée				
n° 5	15	30	30	10
n° 6	10	15	10	10
n° 7	10	15	20	10
n° 8	10	10	25	10
n° 9	10	20	15	10
n° 10	10	10	25	10
Analyse sur pions d'analyse provenant de la refusion d'une fraction de la zone purifiée représentant 72 % de la masse initiale (5 kg) (partie inférieure à la ligne A-B, figure n° 2)				
20 Analyse (ppm)	15	20	25	30
Taux de purification Fe + Si → 17 fois				
Composition moyenne de la zone purifiée soit 80 % de la masse initiale (5,5 kg) (partie inférieure à la ligne X-Y, figure 2)				
25 Analyse (ppm)	21	38	29	37
Taux de purification Fe+Si → 10 fois				

30 Les tableaux suivants donnent d'autres résultats typiques obtenus sur différentes qualités d'aluminium.

Les exemples 1 et 2 (tableaux II et III) montrent que l'on peut obtenir des taux de purification très élevés et même supérieurs à 20 sur des fractions représentant 50 à 60 % de la charge initiale.

TABLEAU II

Poids mis en oeuvre	4 kg
Durée de l'opération	3 h
Fraction refondue après prélevement dans la zone purifiée	50 % (2 kg)
40 Analyse (ppm) sur pions d'analyse métal de départ	Fe 550 Si 620 Cu 40
fraction refondue	10 40 10
Taux de purification globale Fe + Si	→ 20 fois

Le procédé est également applicable à d'autres qualités d'aluminium, par exemple celles dont le titre varie entre 99,5 et 99,8, et il permet, dans ce dernier cas, d'obtenir un pourcentage important de métal titrant 99,85 à 99,95 dont l'emploi est obligatoire dans certains alliages résistant à chaud ou dans des applications pour lesquelles un pouvoir réfléchissant élevé de la lumière est imposé.

Le procédé s'applique également aux aluminiums très purs et il conduit aussi à une purification très efficace comme le montre le tableau IV (exemple 3).

10

TABLEAU III

Exemple 2				
Poids mis en oeuvre				4,4 kg
Durée de l'opération				3 h
15 Fraction refondue après prélevement dans la zone purifiée				62,5 % (2,75 kg)
Analyse (ppm) sur pions d'analyse	Fe	Si	Zn	Ga
métal de départ	270	320	50	55
20 fraction refondue	8	22	10	6
Taux de purification globale Fe + Si → 19 fois				

TABLEAU IV

25 Exemple 3

Poids mis en oeuvre 800 g

La teneur globale en impuretés est déduite du rapport K :
résistivité électrique à la température ambiante (20 °C)

30	K = résistivité électrique à 4,2 °K	Impuretés globales	
		K	en ppm (teneurs approximatives)
Métal de départ	1 615		40
Zone purifiée			
35 Mesures sur des prélèvements effectués à :			
78 % de la hauteur totale du lingot à partir de la base	2 000		30
60 % " "	2 150		28
40 41,5 % "	3 150		20
23 % "	4 200		14
6 % "	4 500		10

Le procédé est également applicable à un métal qui a déjà été partiellement débarrassé de ses impuretés. Dans le cas de l'aluminium, il

est particulièrement commode, par un traitement au bore, d'éliminer les impuretés péritectiques Ti, V ... et d'enlever ensuite au moyen du procédé les impuretés eutectiques.

Le même procédé de solidification a été appliqué à d'autres métaux et alliages que l'aluminium. Ainsi du plomb raffiné où du zinc, additionné d'environ 1 000 ppm d'aluminium ont été solidifiés suivant la technique décrite plus haut. Dans ces exemples, on observe également la formation de gros cristaux provenant du frittage de petits cristaux de solidification.

10 Dans le cas du zinc additionné d'environ 1 000 ppm d'aluminium (exemple 5) les résultats analytiques sont les suivants :

Analyse effectuée au microanalyseur à sonde électronique	Al (ppm)
Partie inférieure du lingot = gros cristaux	100 à 200
Partie supérieure du lingot = petits cristaux	1 800 à 2 700

RESUME

L'invention concerne :

1/ Un procédé de purification des métaux, en particulier de l'aluminium, qui consiste :

20 a) A provoquer une solidification progressive au sein d'un volume de métal liquide, maintenu au voisinage de son point de fusion dans un récipient chauffé extérieurement, en y plongeant un corps refroidi intérieurement.

b) A rassembler, au fond du récipient contenant le métal liquide, l'ensemble des petits cristaux qui se forment.

c) A provoquer le frittage des petits cristaux pour obtenir de gros cristaux, ce qui chasse le liquide interstitiel impur et permet d'atteindre des taux de purification élevés sur des fractions pouvant atteindre 80-90 % de la masse de métal mise en jeu.

30 d) A séparer la fraction purifiée à gros cristaux de la fraction qui s'est enrichie en impuretés.

2/ Un procédé selon 1/ dans lequel le corps refroidi est un plongeur en graphite où circule un fluide, de préférence de l'air.

35 3/ Un procédé selon 2, dans lequel la vitesse de solidification du métal est réglée par l'action combinée du débit du fluide froid, de la puissance du chauffage extérieur au creuset et de l'isolation thermique du creuset.

40 4/ Un procédé selon 1, dans lequel les petits cristaux qui s'agglomèrent sur le refroidisseur sont détachés au fur et à mesure qu'ils s'y déposent.

45 5/ Un procédé selon 1, dans lequel le frittage des cristaux est provoqué par leur tassemement sur le fond du récipient.

6/ Un procédé selon 1, dans lequel on sépare la fraction purifiée de la fraction impure, après solidification complète par un moyen mécanique, le sciage par exemple.

7/ Un procédé selon 1, dans lequel on sépare la fraction purifiée de la fraction enrichie en impuretés en siphonnant cette dernière ou en basculant le récipient lorsqu'elle est encore liquide.

8/ Un procédé selon 1, dans lequel le métal a été préalablement purifié, au moins partiellement, par tous moyens connus.

9/ A titre de produit industriel nouveau l'aluminium purifié obtenu par le procédé.

1594154

Pl. I.2

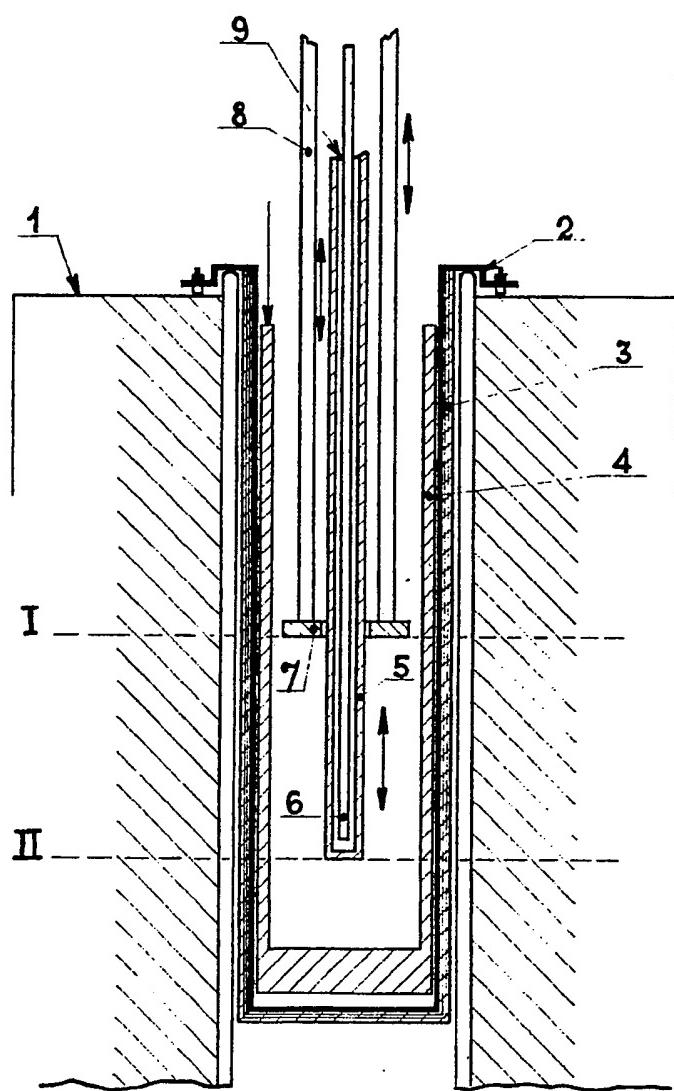
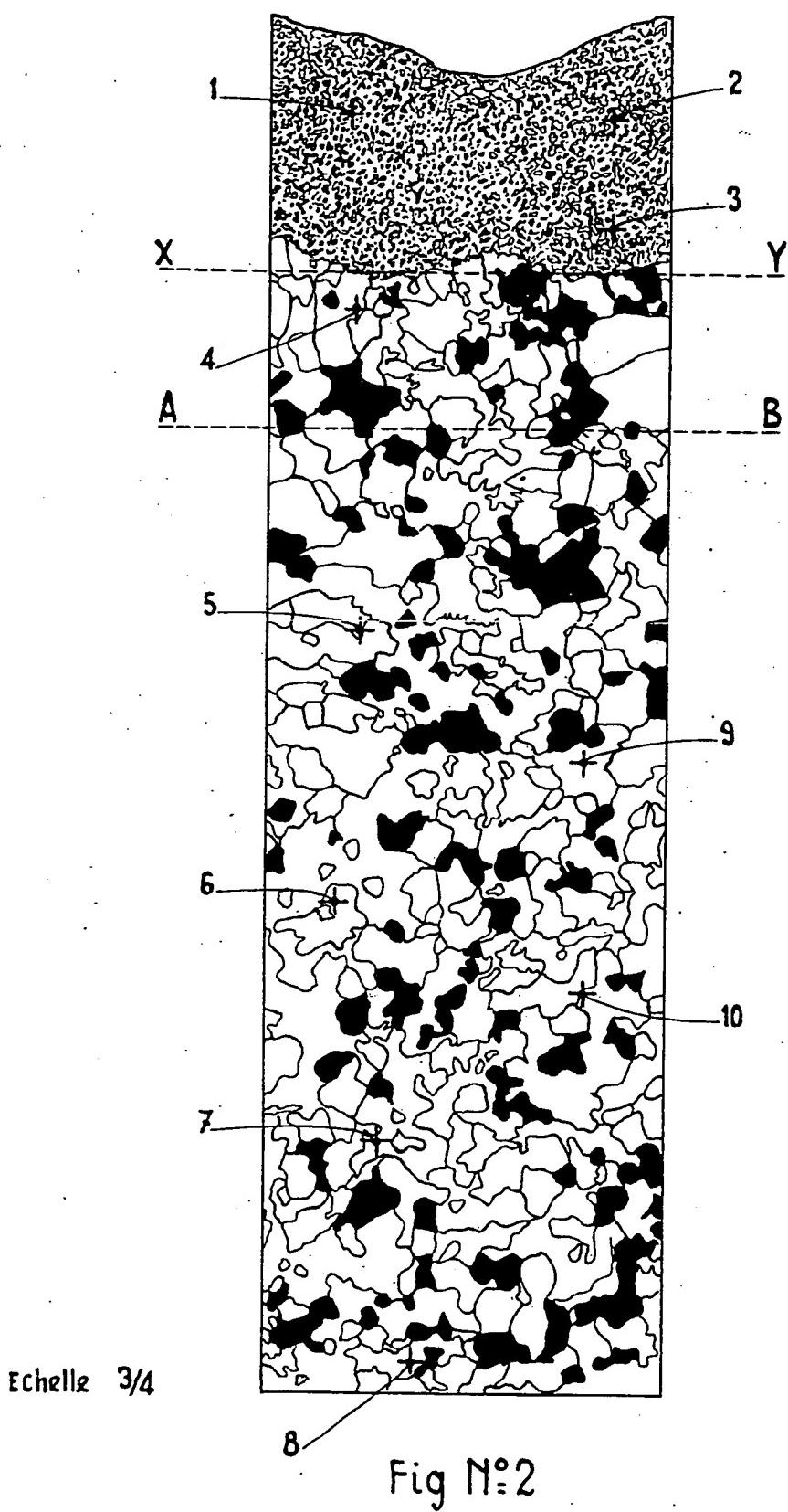


Fig. 1

1594154

Pl. II-2



THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)